

УДК 666.26

Студ. А.Е. Шецко

Науч. рук.ст. преподаватель к.т.н. А.П. Кравчук  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ГЛУШЕНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОРТОВОЙ ПОСУДЫ**

К сортовой посуде относят обширный класс изделий, отличительными свойствами которых являются: высокое качество используемого стекла, удобство в употреблении и изящество оформления. Благодаря высоким эстетическим и эксплуатационным характеристикам, приемлемым ценам устойчивым спросом у потребителей заслуженно пользуется посуда из глушеного стекла.

Глушение стекол может достигаться наличием в стекле пузырьков газа, кристаллов и/или ликвационных капель. Для обеспечения фазового разделения при производстве таких сортовых изделий в составы стекол вводят специальные добавки – глушители: фториды, фосфаты, сульфид цинка, сульфаты, хлориды и др. Преимущественное распространение получили фториды, фосфаты и их комбинации, однако они характеризуются высокой летучестью и оказывают отрицательное влияние на состояние окружающей среды и условия труда на предприятиях.

Целью данной работы являлась разработка составов глушенных стекол, которые не содержат экологически опасных компонентов.

Для синтеза глушенных стекол выбраны составы в области малощелочной боросиликатной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}(\text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , склонные к фазовому разделению (ликвации) в процессе их выработки и формования. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в стеклах поддерживалось постоянным и составляло 4,5; 9,0; 1,5 и 68,0 мас.% соответственно. Существенное влияние на фазовое разделение в малощелочных боросиликатных стеклах оказывают оксиды двухвалентных металлов, содержание которых варьировалось в следующих пределах, мас.%:  $\text{CaO}$  6,0–15,0;  $\text{ZnO}$  0–9,0;  $\text{MgO}$  2,0–11,0,

Синтез опытных стекол осуществлялся в фарфоровых тиглях в газовой стекловаренной печи при температуре 1500 °С с выдержкой 1 ч. Визуальная оценка полученных образцов показала, что стекла хорошо проварились, имеются незначительные включения мошки, крупные пузыри отсутствуют.

Все стекла теряли прозрачность при выработке, что обусловлено развитием в них фазового разделения, которое начинается в области высоких температур при вязкости ниже 20 Па·с и протекает с высокой

скоростью. Согласно результатам рентгенофазового анализа в полученных образцах кристаллическая фаза отсутствует. Это позволяет предположить, что причиной глушения стекол является ликвационно-разделение, которое вызывает возникновение поверхностей раздела фаз, рассеивающих свет.

Наибольшей степенью заглушенности, полной потерей прозрачности и образованием молочно-белой окраски отличаются стекла с высоким содержанием CaO 12–15 мас.%. Замещение CaO на MgO и особенно ZnO в составе стекол приводило к появлению опалесценции. По-видимому, в результате этой замены, увеличивается высокотемпературная вязкость стекол и замедляется процесс формирования и роста ликвационных капель, поэтому стекла после выработки не полностью заглушены и сохраняют свою прозрачность.

Следует отметить, что при термообработке стекол, содержащих наибольшее количество MgO и ZnO, в интервале температур 750–860 °С они приобретают молочно-белую окраску, обусловленную увеличением количества и ростом ликвационных образований.

В результате исследования физико-химических свойств глушенных стекол выявлено, что они характеризуются низким ТКЛР ( $(51,7–60,2) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ), высокими значениями микротвердости (5747–6070 МПа) и водостойкости (II гидролитический класс).

Введение оксидов ZnO и MgO взамен CaO в составе стекла снижает их ТКЛР и повышает микротвердость. Катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  обладают меньшим ионным радиусом и большей силой поля, чем  $\text{Ca}^{2+}$ , увеличивая степень связанности структурной сетки стекла, что приводит к уменьшению ТКЛР и росту микротвердости стекла.

Таким образом, введение ZnO и MgO для улучшения эксплуатационных характеристик стекол является целесообразным, однако, учитывая отрицательное влияние на степень глушения стекол, ZnO был исключен из их состава, а содержание MgO ограничено 5 мас.%.

Оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и CaO оказывают существенное влияние на развитие ликвационных процессов. Оксид бора является ценным компонентом стекол, но требует использования дорогостоящих и дефицитных сырьевых материалов и при этом обладает высокой летучестью, поэтому его содержание желательно минимизировать. Введение оксида  $\text{Na}_2\text{O}$  в состав стекла позволяет улучшить их варочные и выработочные характеристики, но может привести к подавлению фазового разделения, что крайне негативно отразится на глушении стекла.

В этой связи для определения оптимального количества  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и CaO синтезированы стекла, в составе которых варьировалось содержание оксидов, мас. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  4,5 – 7,5;  $\text{B}_2\text{O}_3$  6,0 – 9,0; CaO 12,0–

15,0 при постоянной концентрации других компонентов, мас. %: SiO<sub>2</sub> 68,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5; MgO 5,0.

В результате проведенных исследований поведения стекол при выработке выявлено, что при замене в их составе В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на СаО область глушения стекол незначительно сужается. Сильное влияние оказывает введение в состав стекол Na<sub>2</sub>O в количестве более 4,5 мас. %, который препятствует глушению и способствует повышению их однородности.

Это подтверждено данными, полученными в результате проведения спектрального анализа. На спектральных кривых имеются характерные для силикатных стекол полосы поглощения в УФ-области спектра 200 – 380 нм и в ближней ИК-области при 1000–1100 нм, которые обусловлены ионами Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>. Вид спектральных кривых значительно стекол меняется при изменении их химического состава. Светопропускание опытных стекол, содержащих оксид Na<sub>2</sub>O более 4,5 мас. % взамен СаО и В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, существенно возрастает и достигает 65–70 % в видимой области спектра. При этом в диапазоне 380–500 нм видимой области спектра светопропускание стекол невелико, что соответствует появлению их красноватой окраски. Это явление характерно для стекол при малых размерах и низкой концентрации частиц, обеспечивающих глушение. При повышении содержания В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 7–9 мас. % в видимой части спектра наблюдается широкая полоса поглощения, которая обусловлена рассеиванием света на поверхностях раздела, возникших в результате ликвационного разделения. Увеличение размеров и концентрации ликвационных образований обеспечивает отсутствие избирательного поглощения и молочно-белую окраску стекол.

Выявлено, что при введении оксидов СаО и В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> взамен Na<sub>2</sub>O в состав стекол уменьшался их ТКЛР от  $65,63 \cdot 10^{-7}$  до  $60,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , повышалась микротвердость от 5535 до 5645 МПа и водостойкость. Замена оксида-модификатора Na<sub>2</sub>O, который обуславливает образование немоستيковых атомов кислорода, на СаО и оксид-стеклообразователь В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет существенно повысить степень связанности структурной сетки стекла и улучшить его эксплуатационные характеристики.

Согласно результатам проведенных исследований разработан состав для получения глушеного стекла, который может быть использован при организации механизированного производства сортовой посуды, не содержит токсичных и экологически опасных глушителей, характеризуется формированием молочно-белой окраски при выработке, высокой водостойкостью – II гидrolитический класс, микротвердостью – 5660 МПа и низким ТКЛР –  $60,7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .